

15X1 6/15/95
Hess

1513

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

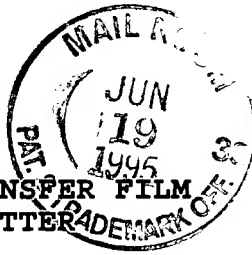
In re application of

Mikiko KUDO et al.

Serial No.: 08/390,953

Filed: February 21, 1995

For: PROTECTIVE LAYER TRANSFER FILM
AND IMAGE-PRINTED MATTER



#4
7-14-95
Dw

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231



Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 U.S.C. is hereby claimed:

Japanese Pat. Appln. No. 44734/1994 filed February 21, 1994.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Date: 19 JUN 95

Attorney Docket No. DAIN:300
PARKHURST, WENDEL & ROSSI
1421 Prince Street, Suite 210
Alexandria, Virginia 22314
Telephone: (703) 739-0220

(rev. 4/95)

Roger W. Parkhurst
Registration No. 25,177
Stephen P. Burr
Registration No. 32,970

PLEASE ACCEPT THIS AS
AUTHORIZATION TO DEBIT
OR CREDIT FEES TO
DEP. ACCT. 16-0331

08/390,953

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 4 年 2 月 2 1 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 6 年特許願第 0 4 4 7 3 4 号

出 願 人

Applicant (s):

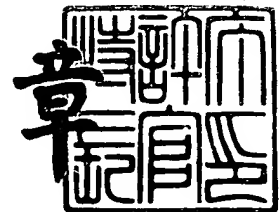
大日本印刷株式会社



1 9 9 5 年 5 月 2 6 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

高 島



出証番号 出証特平 0 7 - 3 0 2 7 1 5 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 P931838
【提出日】 平成 6年 2月21日
【あて先】 特許庁長官 麻生 渡 殿
【国際特許分類】 B41M 5/26
B41M 5/40
【発明の名称】 保護層転写フィルム及び印画物
【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 工藤 美紀子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 大嶋 克之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 斉藤 仁

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【郵便番号】 162

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100072589

【郵便番号】 162

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社 知的財産権本部内

【弁理士】

【氏名又は名称】 小西 淳美

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004647

【書類名】 明細書

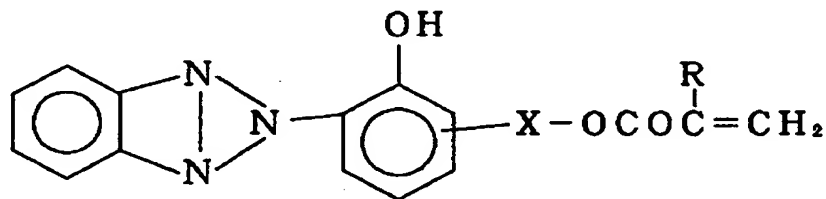
【発明の名称】 保護層転写フィルム及び印画物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルム上に熱転写性樹脂層を設けてなる保護層転写フィルムにおいて、該熱転写性樹脂層が反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有することを特徴とする保護層転写フィルム。

【請求項2】 前記反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂が、下記の一般式で表される反応性紫外線吸収剤と、熱可塑性樹脂のモノマー、オリゴマー、反応性重合体の中の少なくとも一種との共重合体であることを特徴とする請求項1記載の保護層転写フィルム。

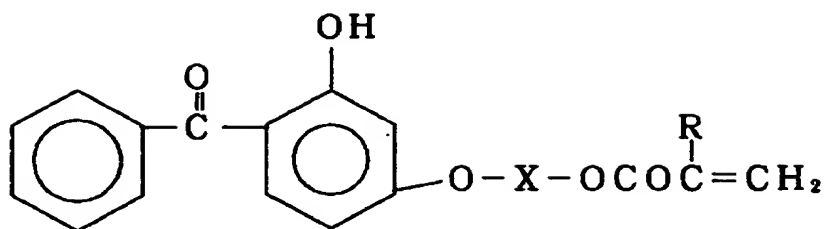
【化1】



但し、Rは、H 又は、CH₃

Xは、-CH₂CH₂- 又は、 $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$

【化2】



但し、Rは、H 又は、CH₃

Xは、-CH₂CH₂- 又は、 $-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$

【請求項3】 前記共重合体が反応性紫外線吸収剤とアクリル系モノマー、オリゴマー、反応性重合体の中の少なくとも一種との共重合体であることを特徴とする請求項2記載の保護層転写フィルム。

【請求項4】 前記熱転写性樹脂層が、基材フィルム側から透明性樹脂層、熱接着性樹脂層の順に積層した積層体で構成され、少なくとも一方の層に反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3記載の保護層転写フィルム。

【請求項5】 前記透明性樹脂層と熱接着性樹脂層との間に、反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有する紫外線遮断層を設けたことを特徴とする請求項4記載の保護層転写フィルム。

【請求項6】 少なくとも染料で着色された画像を有する印画物の印画面の少なくとも一部に、請求項1、2、3、4、5に記載の保護層転写フィルムの熱転写性樹脂層が転写積層されていることを特徴とする印画物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、熱転写フィルム、特に、保護層を熱転写する保護層転写フィルムに関し、更に詳しくは熱転写画像等に優れた耐光性、耐候性、耐摩擦性、耐薬品性

、耐溶剤性等の耐久性を与えることができる保護層転写フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、簡便な印刷方法として、種々の熱転写方法が広く使用されるようになっている。これらの熱転写方法では、各種の画像が簡便に形成されるので、印刷枚数が比較的少ない印刷物、例えば、身分証明書等のIDカードの作成等に利用されるようになっている。

また、顔写真等のようにカラー画像が好ましい場合には、連続した基材フィルム上に、例えば、イエロー、マゼンタ、および、シアン、更に必要に応じてブラックの着色熱転写層を面順次に、繰り返し多数設けた熱転写フィルムを用いる熱転写方法が行われている。

【0003】

このような熱転写フィルムは大別すると、それらの熱転写層が加熱によって軟化し、画像が被転写材上に熱転写により形成される、所謂溶融転写タイプの熱転写フィルムと、加熱によって熱転写層中の染料が昇華（熱移行）して染料のみが被転写材上に熱転写して画像が形成される、所謂昇華転写タイプの熱転写フィルムとに分けられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、このような熱転写フィルムで、身分証明書等のIDカードを作成する場合、例えば、溶融転写タイプの熱転写フィルムを用いると、文字や数字等のような画像の形成は容易であるが、これらの画像は、耐久性、特に耐摩擦性に劣るという欠点がある。

一方、昇華転写タイプの熱転写フィルムを用いた場合には、顔写真等のような階調のある画像を精密に形成することができるが、形成された画像は、通常の印刷インキによるものとは異なり、ビヒクルが無いため、耐光性、耐候性、耐摩擦性等の耐久性に劣るという欠点がある。

【0005】

上記の欠点を解決する手段として、例えば、紫外線吸収剤や酸化防止剤を添加

する方法がある。このような方法によっても耐光性等ある程度は改善されるが、紫外線吸収剤を単に保護層構成樹脂中に添加するという方法では、紫外線吸収剤が熱によって揮散、或いは分解してしまい、紫外線吸収剤の効果が経時的に減少するという問題がある。上記欠点を解決する方法として、特開平5-212974号公報には、熱転写受像シートの染料受容層樹脂中に反応性紫外線吸収剤を反応結合させることが開示されている。しかし、昇華転写方式により熱で移行して画像を形成する染料は、受容層樹脂の比較的表面近傍に存在するため、受容層樹脂全体に紫外線吸収能を付与することは効果的ではなく、更に、紫外線吸収剤の量を増加させると受容層樹脂本来の性能を損ない、画像のにじみ等、他の性能を損なうという問題があった。

従って、本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、熱転写画像の各種耐久性、特に、耐光性等を長期間維持できるという性能に優れた保護層転写フィルム及びこれを用いて耐久性を高めた印画物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、紫外線吸収剤を樹脂に反応結合させることにより、その紫外線吸収効果を長期に継続維持できることを見出し、これを保護層転写フィルムの熱転写性樹脂層に応用することにより本発明の完成に至った。

【0007】

即ち、本請求項1の発明は、基材フィルム上に熱転写性樹脂層を設けてなる保護層転写フィルムにおいて、該熱転写性樹脂層が反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有することを特徴とする保護層転写フィルムからなる。

本請求項2の発明は、前記反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂が、下記の一般式で表される反応性紫外線吸収剤と、熱可塑性樹脂のモノマー、オリゴマー、反応性重合体の中の少なくとも一種との共重合体であることを特徴とする請求項1記載の保護層転写フィルムからなる。

【化1】

【化2】

【0008】

また、本請求項3の発明は、前記共重合体が反応性紫外線吸収剤と、アクリル系モノマー、オリゴマー、反応性重合体の中の少なくとも一種との共重合体であることを特徴とする請求項2記載の保護層転写フィルムからなる。

そして、本請求項4の発明は、前記熱転写性樹脂層が、基材フィルム側から透明性樹脂層、熱接着性樹脂層の順に積層した積層体で構成され、少なくとも一方の層に紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3記載の保護層転写フィルムである。

【0009】

また、本請求項5の発明は、前記透明性樹脂層と熱接着性樹脂層との間に、反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有する紫外線遮断層を設けたことを特徴とする請求項4記載の保護層転写フィルムからなる。

そして、本請求項6の発明は、少なくとも染料で着色された画像を有する印画物の印画面の少なくとも一部に、請求項1、2、3、4、5に記載の保護層転写フィルムの熱転写性樹脂層が転写積層されている印画物からなっている。

【0010】

【作用】

本発明の保護層転写フィルムおよびこれを用いた印画物では、熱転写性樹脂層の中の少なくとも一部の層に紫外線吸収剤と反応結合した樹脂を含有させているため、紫外線吸収剤の熱による気化・発散や分解等も少なく、紫外線吸収効果を長期に渡って維持できる。特に、昇華転写によるような染料画像を有する印画物の印画面に、本発明の保護層転写フィルムの熱転写性樹脂層を転写、積層した場合には、耐摩擦性、耐スクラッチ性等と共に特に耐光性が向上する。

【0011】

(好ましい実施態様)

次に、本発明の好ましい実施態様を図面を用いて詳細に説明する。

図1、図2、図3、図4は、それぞれ本発明の保護層転写フィルムの一実施例を説明する模式断面図である。

図1は、最も単純な層構成の例であり、基材フィルム1の一方の面に反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有する熱転写性樹脂層2を単一層として設け

た構成である。

図2は、基材フィルム1の一方の面に熱転写性樹脂層2を、基材フィルム側から順に、透明性樹脂層4、熱接着性樹脂層6の2層に分けて積層した構成であり、反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂は、透明性樹脂層4、または、熱接着性樹脂層6のいずれかに含有させるものである。

図3は、基材フィルム1の一方の面に、熱転写性樹脂層2を、基材フィルム側から順に、透明性樹脂層4、紫外線遮断層5、熱接着性樹脂層6の3層に分けて積層した構成である。この場合、反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂は、勿論、紫外線遮断層5に用いる。

図4は、基材フィルム1の一方の面に、基材フィルム側から順に、離型層3、透明性樹脂層4、紫外線遮断層5、熱接着性樹脂層6を積層し、もう一方の面には耐熱性、スリップ性を付与する背面層7を設けた構成である。

背面層7は、プリンターのサーマルヘッドの粘着を防止する作用を有しており、図1～図3の構成の場合、図示はしていないが、必要に応じて設けることができ、また、基材フィルムの耐熱性やスリップ性が良好である場合には不要である。

また、離型層3は、基材フィルム1と透明性樹脂層4の間の剥離性が適当でない場合に、透明性樹脂層4と基材フィルム1との接着性を低下させ、透明性樹脂層4の剥離を容易にするために設けるもので、この層も図1～図3の場合、図示していないが、必要に応じて設けることができる。勿論、基材フィルム1と透明性樹脂層4との剥離性が良好な場合には、離型層3は不要である。

尚、離型層3を設ける場合は、透明性樹脂層4を含む熱転写性樹脂層2は、転写により離型層3から剥離され、離型層3自体は基材フィルム側に残るように構成する。

以下に、本発明の保護層転写フィルムおよびこれを転写して得られる印画物の構成材料と製造方法について説明する。

【0012】

先ず、本発明の保護層転写フィルムにおいて、熱転写性樹脂層中に用いる反応性紫外線吸収剤を反応結合させた樹脂について説明する。

本発明に用いる反応性紫外線吸収剤は、従来公知の有機系紫外線吸収剤であるサリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、ニッケルキレート系、ヒンダートアミン系等の非反応性紫外線吸収剤に、例えば、ビニル基やアクリロイル基、メタアクリロイル基等の付加重合性二重結合、或いは、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基等を導入したものである。例えば、好適に使用できる幾つかの具体例を挙げると、下記の構造式で示されるものがあるが、これらに限定されるものではない。

【0013】

【化1】

【化2】

上記の反応性紫外線吸収剤を反応固定する方法としては、種々の方法が利用可能であり、例えば従来公知の、モノマー、オリゴマー或いは反応性重合体等の樹脂成分と前記反応性紫外線吸収剤とをラジカル重合することにより本発明の共重合体を得ることができる。この場合の反応性紫外線吸収剤としては、前記化1および化2の如き付加重合性二重結合を有する反応性紫外線吸収剤を使用することが好ましい。

また、反応性紫外線吸収剤が水酸基、アミノ基、カルボキシ基、エポキシ基、イソシアネート基等を有する場合には、上記の反応性基と反応基を有する熱可塑性樹脂を使用し、必要に応じて触媒を用いて、熱等によって反応性紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂に反応固定することもできる。

本発明では、前記のような反応性紫外線吸収剤を、モノマー、オリゴマー、或いは、反応性重合体等の樹脂成分と共重合させて、紫外線吸収性を有する重合体を得て、これを熱転写性樹脂層中に添加、若しくは、層として積層して熱転写性樹脂層を構成するものである。

前記の反応性紫外線吸収剤と共重合させるモノマー成分としては、以下のよう

なものが挙げられる。
メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルアクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチル

アクリレート、ブチルメタアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、ターシャリーブチルメタアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、ラウリルトリデシルアクリレート、ラウリルトリデシルメタアクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタアクリレート、セリルステアリルアクリレート、セリルステアリルメタアクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタアクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ターシャリーブチルアミノエチルアクリレート、ターシャリーブチルアミノエチルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタアクリレート。

【0014】

そして、エチレンジアクリレート、エチレンジメタアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタアクリレート、デカエチレングリコールジアクリレート、デカエチレングリコールジメタアクリレート、ペンタデカエチレングリコールジアクリレート、ペンタデカエチレングリコールジメタアクリレート、ペンタコンタヘクタエチレングリコールジアクリレート、ペンタコンタヘクタエチレングリコールジメタアクリレート、ブチレンジアクリレート、ブチレンジメタアクリレート、アリルアクリレート、アリルメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート

、ヘキサンジオールジメタアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールペンタアクリレート、ネオペンチルグリコールペンタメタアクリレート、ホスファゼンヘキサアクリレート、ホスファゼンヘキサメタアクリレート等である。

【0015】

また、上記の物質は、モノマーに限らずオリゴマーとして使用してもよく、更に、上記物質の重合体、または、その誘導体からなるポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系等のアクリル系反応性重合体も使用可能である。

これらのモノマー、オリゴマー、アクリル系反応性重合体は、単独で使用してもよいし、混合して使用してもよい。

【0016】

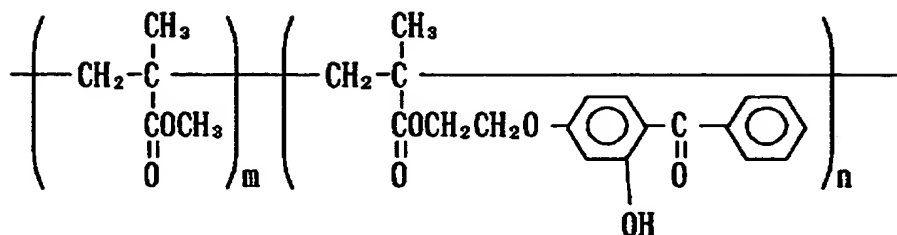
以上のような熱可塑性樹脂のモノマー、オリゴマー、或いは、アクリル系反応性重合体と反応性紫外線吸収剤とを共重合することにより、反応性紫外線吸収剤を反応結合した熱可塑性の共重合樹脂が得られるが、この共重合樹脂に含有される反応性紫外線吸収剤の量は、10～90重量%の範囲が適当であり、特に好ましくは30～70重量%である。含有量が10重量%未満では、満足できる耐光性が得難く、一方、90重量%を超えると塗布時のべとつきや染料画像への転写時の画像のにじみ等の問題を生じるため好ましくない。

また、この共重合樹脂の分子量は、5,000～250,000程度が好ましく、9,000～30,000程度が特に好ましい。分子量が5,000未満では、塗膜が弱く、保護層としての耐久性が十分得られない。また、250,000を超えると、保護層をサーマルヘッド等で転写した場合に膜切れ等が悪くなり好ましくない。

前記反応性紫外線吸収剤を共重合した熱可塑性の共重合樹脂の構造式の一例を

示すと下記のようになるが、勿論、これに限定されるものではない。

【化3】



但し、m、nは、それぞれ10～90重量%の共重合物

【0017】

以下に、基材フィルムおよび各層について順次説明する。

1) 基材フィルム

本発明の保護層転写フィルムに用いられる基材フィルム1としては、従来の熱転写フィルムに使用されているものと同じ基材フィルムを、そのまま用いることができると共に、フィルムの表面に易接着処理のしてあるものやその他のものも使用することができ、特に制限はされない。

好ましい基材フィルムの具体例としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートを始めとするポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、アイオノマー等のプラスチックフィルム、および、グラシン紙、コンデンサー紙、パラフィン紙等の紙類、セロファン等があり、また、これらの2種以上を積層した複合フィルムなども挙げられる。

これらの基材フィルム1の厚さは、その強度および耐熱性が適切になるように材料に応じて適宜変更しているが、通常は、3～100μm程度が好ましい。

【0018】

2) 離型層

通常、基材フィルム1の一方の面に熱転写性樹脂層2を設けて転写フィルム作成するが、基材フィルム1と熱転写性樹脂層2の材質の組合せによっては熱転写の際の離型性が十分でない場合がある。このような場合、基材フィルム1面に予

め離型層3を設けることができる(図4)。

離型層3は、ワックス類、シリコンワックス、シリコン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等を主成分とする塗布液を、従来公知のグラビアコート、グラビアリバースコート等の方法で塗布、乾燥することにより形成でき、塗膜の厚さは0.1~2 μ m程度で充分である。

また、転写後の印画物において艶消し保護層が望ましい場合には、離型層中に各種の粒子を包含させるか、或いは、離型層側表面をマット処理した基材フィルムを使用することにより、保護層を転写した印画物の表面をマット状にすることもできる。

【0019】

3) 熱転写性樹脂層

本発明の保護層転写フィルムにおいて、熱転写性樹脂層2は、熱転写により被転写体の印画面に転写されて保護層を形成するものである。従って、熱転写性樹脂層2が具備すべき機能としては、熱転写の際、基材フィルム1またはその上に設けられた離型層3から確実に、膜切れ性よく剥がれること、被転写体に対する熱接着性が良いこと、印画面の保護層として耐摩擦性、耐スクラッチ性等の各種耐性、特に本発明では優れた耐光性を付与できること、また、透明性が良く転写面の画像の鮮明さを損なわないことなどが挙げられる。

この点から、図1に示したように熱転写性樹脂層2を単層で設けることもできるが、図2~図4のように基材フィルム1側から透明性樹脂層4、熱接着性樹脂層6の順、或いは、透明性樹脂層4、紫外線遮断層5、熱接着性樹脂層6の順のように2層または3層の多層構成で設けることも好ましい。このような場合の各層について以下に説明する。

【0020】

3-1) 透明性樹脂層

前記基材フィルム1または離型層3の上に設ける透明性樹脂層4、即ち、熱転写性樹脂層2の基材フィルム側の層は、耐摩擦性、透明性、硬さなどに優れた樹脂、例えば、ポリエステル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリウレタン、アクリルウレタン樹脂、および、これらの樹脂のシリコン変性樹脂、そして、これ

らの樹脂の混合物のほか、前述の如き重合性モノマー、オリゴマー、反応性重合体等の少なくとも一種を電離放射線照射により架橋、硬化した樹脂等を用いることができる。また、前述の硬化性樹脂層には、可撓性および接着性を向上させるために、相溶性のよい熱可塑性樹脂を混合して用いてもよい。

これらの樹脂は透明性に優れているが、比較的強靱な皮膜を形成する傾向があるので、転写時における膜切れが充分ではない。そこで、これらの透明樹脂の膜切れ性や、転写によって被覆される印画面の耐摩擦性、耐スクラッチ性などを向上させるために、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、プラスチックピグメント等の透明性の高い微粒子やワックス等を樹脂の透明性を損なわない程度に添加することができる。また、耐摩擦性、耐スクラッチ性を更に向上させるために、シリコーン変性樹脂、滑剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0021】

このような透明性樹脂層4を形成する方法としては、グラビアコート、グラビアリバースコート、ロールコート、その他多くの手段が利用でき、上記の樹脂を含む塗布液を塗布、乾燥することによって形成される。この透明性樹脂層4の厚さは、乾燥時の皮膜で0.1～50 μm 程度であり、好ましくは1～10 μm 程度である。

【0022】

3-2) 紫外線遮断層

本発明において反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂は、熱転写性樹脂層2を多層で構成する場合には、透明性樹脂層4及び／又は熱接着性樹脂層6に含有させてもよいが、紫外線遮断層5として別に設けてもよい。この場合、透明性樹脂層4と熱接着性樹脂層6の間に設けるか、基材フィルム1または離型層3と透明性樹脂層4の間に設けるかは限定しないが、通常、透明性樹脂層4と熱接着性樹脂層6の間に設けることが好ましい。紫外線遮断層5の形成方法は、前記透明性樹脂層の形成方法と同じ方法でよく、その厚さは、0.1～5 μm 程度で十分である。

【0023】

3-3) 熱接着性樹脂層

次に、以上の各層を接着性よく印画面に転写するために、最上層として熱接着性樹脂層6を設けることができる。この熱接着性樹脂層6は、例えば、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等のような熱時接着性の良好な樹脂の溶液を、前記透明性樹脂層等と同様な方法で塗布、乾燥することにより形成できる。熱接着性樹脂層6の厚さは、0.1～5 μ m程度の範囲が好ましい。

【0024】

4) 背面層

また、本発明の保護層転写フィルムにおいて、熱転写性樹脂層2を設けた反対側の面には、必要に応じてプリンターのサーマルヘッドや転写用熱板等との粘着を防止し、且つ、滑り性を良くする目的で背面層7（耐熱性スリップ層）を設けることができる（図4参照）。背面層7の材質は、ブチラール樹脂等をイソシアネート化合物で硬化した樹脂、シリコーン樹脂等従来公知のものがそのまま使用でき、その厚さは0.1～5 μ m程度で十分である。

【0025】

（保護層転写フィルムの製造および転写方法等）

以上、本発明の保護層転写フィルムを構成する各層について説明したが、これらの中、熱転写性樹脂層2の全体の厚さは、0.5～50 μ m程度の範囲が好ましい。そして、このような熱転写性樹脂層2は、基材フィルム上に単独で設けて保護層のみの転写フィルムとしてもよいが、昇華性染料インキ層やカーボン含有インキ層と面順次に設けてインキ層と保護層とが一体型の転写フィルムとしてもよい。

このような保護層転写フィルムを用いて保護する画像は、通常は、昇華型熱転写方法及び／又は溶融型熱転写方法により形成された画像であるが、これに限定するものではなく広く利用できるものである。

特に、昇華型熱転写による画像に適用する場合には、該画像に保護層が形成されると共に、転写時の熱によって画像を形成している染料が再発色処理されるので、画像が一層鮮明になるという効果がある。

【0026】

また、昇華型熱転写画像及び／又は溶融型熱転写画像は、ポリエステル樹脂や塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリカーボネート等のプラスチックシートを基材とする受像シートやカード基材など、どのような被転写材に形成されたものであってもよい。特に、カード基材の場合など、予めエンボス、サイン、ＩＣメモリー、磁気層、その他印刷等が設けられていてもよく、また、保護層転写後にエンボス、サイン、ＩＣメモリー、磁気層等を設けることもできる。

受像シートもしくはカード等にサーマルプリンターによってカラー画像及び／又は文字画像を形成し、その上に本発明の保護層転写フィルムを用いて、熱転写性樹脂層を転写して保護層を形成するが、転写に際しては、サーマルプリンターは、昇華転写用、溶融転写用、保護層転写用というように別々に転写条件を設定してもよいし、また、共通のプリンターでそれぞれ印字エネルギーを適切に調整して行ってもよい。

尚、本発明の保護層転写フィルムでは、加熱手段としてサーマルプリンターに限定されず、その他熱板、ホットスタンパー、熱ロール、ラインヒーター、アイロン等でも転写できる。

また、保護層は、形成された画像の全面に転写してもよいし、特定の部分のみに転写してもよい。

更に、転写フィルムとは言えないが、例えば、レストランメニューやカード類等で使用されるラミネートシートによるパウチ材として応用することもできる。この場合、透明な基材フィルム或いは市販のラミネートシート的一方の面に、本発明の紫外線遮断層と熱接着性樹脂層とを設けて本発明のラミネートシートとし、これを昇華型熱転写方法及び／又は溶融型熱転写方法により形成された画像上に熱接着させる使い方も可能である。

【0027】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明する。

尚、文中、「部」で表示したものは、重量部を意味する。

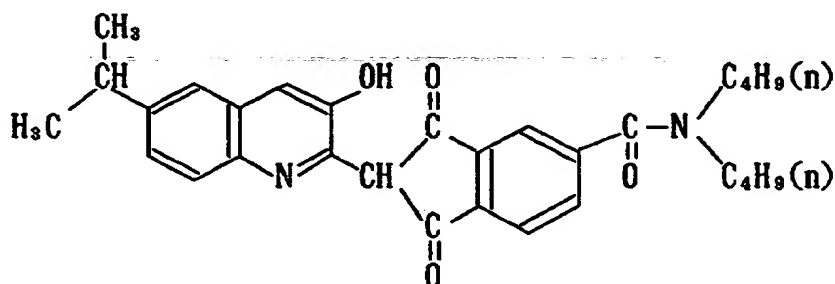
(昇華型熱転写フィルムの作成)

下記組成の昇華性染料を含む3色のインキを調整した。

①イエローインキの組成

下記構造式で表されるキノフタロン系染料	5. 5部
ポリビニルブチラール (エスレック BX-1 積水化学工業製)	4. 5部
メチルエチルケトン/トルエン (重量比 1:1)	90. 0部

【化6】



②マゼンタインキの組成

イエローインキの組成において、染料の種類のみをマゼンタ染料 (C. I. Disperse Red 60) に換え、その他はイエローインキと同様にしてマゼンタインキを調整した。

③シアンインキの組成

イエローインキの組成において、染料の種類のみをシアン染料 (C. I. Solvent Blue 63) に換え、その他はイエローインキと同様にしてシアンインキを調整した。

上記のインキ組成物をグラビア印刷方式により、背面に耐熱性スリップ層を厚さ $1\ \mu\text{m}$ に設け、且つ、表面にウレタン系樹脂からなるプライマー層を厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ に設けた、厚さ $6\ \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム (商品名ルミラー 東レ製) の表面 (プライマー層面) に塗布量が約 $3\ \text{g}/\text{m}^2$ (固形分) になるようにそ

れぞれイエロー、マゼンタ、シアンの順に面順次にポリエステルフィルムの流れ方向に長さ15cmで繰り返し印刷、乾燥して3色の昇華性染料によるインキ層を形成し、昇華型熱転写フィルムを作成した。

【0028】

(実施例1)

厚さ12 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名ルミラー 東レ製)を基材フィルムとし、その一方の面に背面層としてシリコン樹脂による耐熱性スリップ層を厚さ1 μ mになるようにグラビアコート方式で形成し、もう一方の面に下記の組成の透明性樹脂層用塗布液をグラビアコート方式で乾燥時の塗布量が3g/m²となるように塗布、乾燥して透明性樹脂層を形成した。

透明性樹脂層用塗布液の組成

アクリル樹脂(ダイナールBR-83、三菱レイヨン製)	20部
メチルエチルケトン/トルエン(重量比1:1)	80部

(以下メチルエチルケトンは、MEKと表示する。)

次に、上記透明性樹脂層の上に、下記の組成の紫外線遮断層用塗布液をグラビアコート方式で乾燥時の塗布量が1g/m²になるように塗布、乾燥して紫外線遮断層を形成した。

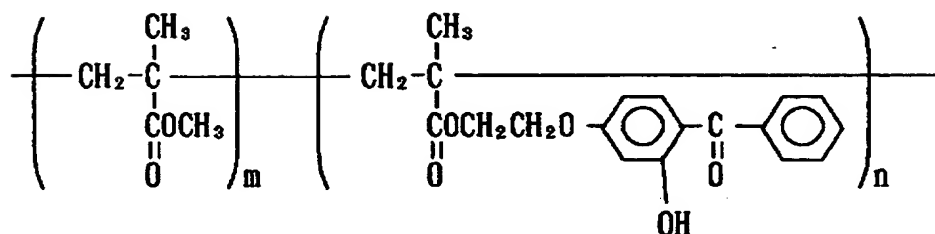
紫外線遮断層用塗布液の組成

反応性紫外線吸収剤を反応結合した共重合樹脂

(UVA-635L、BASFジャパン製)	20部
酢酸エチル	80部

尚、UVA-635Lは、下記の式で表される共重合樹脂である。

【化4】



但し、m, nは、重量比 $m : n = 5 : 5$ の共重合物

更に、前記紫外線遮断層の上に、下記組成の熱接着性樹脂層用塗布液をグラビアコート方式で、乾燥時の塗布量が 1 g/m^2 となるように塗布、乾燥して熱接着性樹脂層を形成し、実施例1の保護層転写フィルムを作成した。

熱接着性樹脂層用塗布液の組成

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

(1000ALK、電気化学工業製) 20部

MEK/トルエン (重量比1:1) 80部

【0029】

(実施例2)

実施例1の構成において、紫外線遮断層用塗布液の組成のみを下記のように変更した以外は、総て実施例1と同様にして実施例2の保護層転写フィルムを作成した。

紫外線遮断層用塗布液の組成

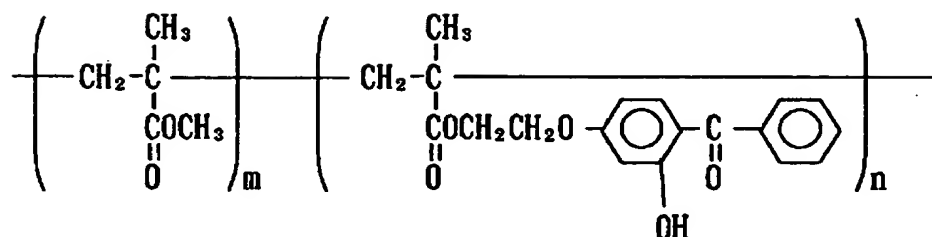
反応性紫外線吸収剤を反応結合した共重合樹脂

(UVA-633L、BASFジャパン製) 20部

酢酸エチル 80部

尚、UVA-633Lは、下記の式で表される共重合樹脂である。

【化5】



但し、m, nは、重量比 $m : n = 7 : 3$ の共重合物

【0030】

(実施例3)

実施例1の構成において、紫外線遮断層を除き、透明性樹脂層用塗布液の組成を下記の組成の塗布液に変更した以外は、総て実施例1と同様に加工して実施例3の保護層転写フィルムを作成した。

透明性樹脂層用塗布液の組成

反応性紫外線吸収剤を反応結合した共重合樹脂

(UVA-633L、BASFジャパン製) 20部

酢酸エチル 80部

【0031】

(実施例4)

実施例1の構成において、紫外線遮断層を除き、熱接着性樹脂層用塗布液を下記の組成の塗布液に換えて塗布した以外は、総て実施例1と同様に加工して実施例4の保護層転写フィルムを作成した。

熱接着性樹脂層用塗布液の組成

アクリル樹脂 (ダイナールBR-90、三菱レイヨン製) 10部

反応性紫外線吸収剤を反応結合した共重合樹脂

(UVA-633L、BASFジャパン製) 20部

MEK/トルエン (重量比1:1) 70部

【0032】

(実施例5)

実施例1の構成において、透明性樹脂層用塗布液を下記の組成の塗布液（電離放射線硬化型樹脂）に換え、更に、この層とその上に塗布する紫外線遮断層との密着性をよくするため、透明性樹脂層の上に下記組成の中間層用塗布液による中間層を新たに加え、両者を下記の条件で加工した以外は、実施例1と同様に加工して実施例5の保護層転写フィルムを作成した。

透明性樹脂層用塗布液の組成

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	7.5部
ポリメタクリル酸メチル	15.0部
MEK／トルエン（重量比1：1）	77.5部

中間層用塗布液の組成

ポリメタクリル酸メチル	30部
MEK／トルエン（重量比1：1）	70部

上記塗布液の加工条件は、先ず、透明性樹脂層用塗布液をグラビアコート方式で塗布量が 3 g/m^2 （固形分）になるように塗布、乾燥し、続いて中間層用塗布液をグラビアコート方式で塗布量が 1 g/m^2 （固形分）になるように塗布、乾燥した後、コーティング面側から窒素ガス雰囲気中で175KVに加速された電子線を5Mrads照射して硬化、架橋し、透明被膜を形成した。

【0033】

(比較例1)

実施例1の構成において、紫外線遮断層のみを除いた構成とし、その他は実施例1と同様に加工して比較例1の保護層転写フィルムを作成した。

【0034】

(比較例2)

実施例1の構成において、紫外線遮断層を除き、熱接着性樹脂層用塗布液を下記の組成の塗布液に換えて塗布した以外は、総て実施例1と同様に加工して比較例2の保護層転写フィルムを作成した。

熱接着性樹脂層用塗布液の組成

アクリル樹脂（ダイヤナールBR-90、三菱レイヨン製） 20部

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

（チヌピン328、チバガイギー製） 1部

MEK／トルエン（重量比1：1） 80部

【0035】

（比較例3）

実施例1の構成において、紫外線遮断層を除き、熱接着性樹脂層用塗布液を下記の組成の塗布液に換えて塗布した以外は、総て実施例1と同様に加工して比較例3の保護層転写フィルムを作成した。

熱接着性樹脂層用塗布液の組成

アクリル樹脂（ダイヤナールBR-90、三菱レイヨン製） 20部

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤

（ケミソープ112、ケミプロ化成製） 1部

MEK／トルエン（重量比1：1） 80部

【0036】

（比較例4）

実施例1の構成において、紫外線遮断層を除き、熱接着性樹脂層用塗布液を下記の組成の塗布液に換えて塗布した以外は、総て実施例1と同様に加工して比較例3の保護層転写フィルムを作成した。

熱接着性樹脂層用塗布液の組成

アクリル樹脂（ダイヤナールBR-90、三菱レイヨン製） 20部

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤

（チヌピン328、チバガイギー製） 10部

MEK／トルエン（重量比1：1） 70部

【0037】

（比較例5）

比較例5は、本発明において転写フィルム側に用いている紫外線吸収剤と反応結合した樹脂を、転写フィルム側でなく受像シートの受容層に用いてその効果を比較するものである。

従って、被転写材である受像シートの基材シートとして合成紙（ユポFRG-150、厚さ150 μ m、王子油化合成紙製）を用い、その一方の面に下記の組成の染料受容層用塗布液をバーコーターにより、乾燥時塗布量が、4.0g/m²になるように塗布、乾燥して染料受容層を形成し、熱転写受像シートを作成した。

染料受容層用塗布液の組成

反応性紫外線吸収剤を反応結合した共重合樹脂

(UVA-633L、BASFジャパン製)	20部
アミノ変性シリコーン（X-22-343、信越化学工業製）	5部
エポキシ変性シリコーン（KF-393、信越化学工業製）	5部
MEK／トルエン（重量比1：1）	80部

上記で得た熱転写受像シートの染料受容層に後記と同じ方法でカラー画像を転写し、その画像面に比較例1の構成の保護層（紫外線遮断層を除いた保護層）を転写し、後記の耐光性およびにじみの試験を行い評価した。

【0038】

（カード基材、受像シートへの画像及び保護層の転写）

被転写材として下記の材料組成からなるポリ塩化ビニル製のカード基材（比較例5の場合は受像シート）を使用し、その一方の面（受像シートでは受容層面）に、先に作成した昇華型熱転写フィルムの染料塗布面を重ね、顔写真を色分解して得た電気信号に連結したプリンターのサーマルヘッドを通して熱エネルギーを付与し、フルカラー画像を形成した。

カード基材の材料組成

ポリ塩化ビニルコンパウンド（重合度800）	100.0部
（安定剤等の添加剤を約10%含有）	
白色顔料（酸化チタン）	10.0部
可塑剤（DOP）	0.5部

続いて、前記カード基材（比較例5は受像シート）の昇華性染料によるカラー画像面に、実施例1～5および比較例1～4の保護層転写フィルムを用いて、同じプリンターのサーマルヘッドで、それぞれの熱転写性樹脂層を転写し、保護層

付きのカラー画像を形成した。

【0039】

(転写画像の耐光性試験)

上記で得られたカラー画像および保護層の転写された各カード基材および受像シートを試料として、画像面の耐光性をキセノンフェードメーター（アトラス社製 Ci-35A）で、 $200\text{KJ}/\text{m}^2$ および $300\text{KJ}/\text{m}^2$ 照射し、照射前後の光学濃度の変化を、光学濃度計（マクベス社製 RD-918）により測定し、下記式により光学濃度の残存率を算出した。

$$\text{残存率}(\%) = (\text{照射後の光学濃度} / \text{照射前の光学濃度}) \times 100$$

尚、耐光性試験の結果としては、上記残存率を下記の区分の記号に換えて表1に示した。

- ◎：残存率が80%以上
- ：残存率が70%以上80%未満
- △：残存率が60%以上70%未満
- ×：残存率が60%未満

【0040】

(転写画像のにじみ試験)

上記で得られたカラー画像および保護層の転写された各カード基材、受像シートを試料として、画像面のにじみを60℃で100時間保存した後に観察し、評価した。

記号の説明

- ：ドットのにじみが見られない。
- ×：ドットのにじみが見られる。

(以下余白)

【0041】

【表1】 耐光性試験及びにじみ試験の結果

試料	キセノンランプで照射後の残存率 (%)		画像のにじみ
	200 KJ/m ²	300 KJ/m ²	60℃, 100 時間保存
実施例 1	◎	◎	○
実施例 2	◎	◎	○
実施例 3	◎	◎	○
実施例 4	◎	◎	○

実施例 5	◎	◎	○
比較例 1	○	×	○
比較例 2	○	△	○
比較例 3	○	△	○
比較例 4	○	○	×
比較例 5	○	△	○

【0042】

【発明の効果】

以上詳しく説明したように、本発明の保護層転写フィルムは、反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を熱転写性樹脂層中に使用しているため、従来のベンゾトリアゾール系或いはベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤を熱転写性樹脂層中に含有させたものと比較して、熱による気化・発散や分解、或いは、溶剤による溶出等も少なく、熱転写画像上に保護層として熱転写性樹脂層を転写した場合、耐摩擦性、耐スクラッチ性、耐光性、耐薬品性等の各種の耐性に優れた印画物を得られる効果を奏するが、特に、耐光性の向上効果を長期に渡って維持できる点に著しいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の保護層転写フィルムの一実施例を説明する模式断面図である。

【図 2】

図 2 は、本発明の保護層転写フィルム別の一実施例を説明する模式断面図で

ある。

【図3】

図3は、本発明の保護層転写フィルムのもた別の一実施例を説明する模式断面図である。

【図4】

図4は、本発明の保護層転写フィルムのもた別の一実施例を説明する模式断面図である。

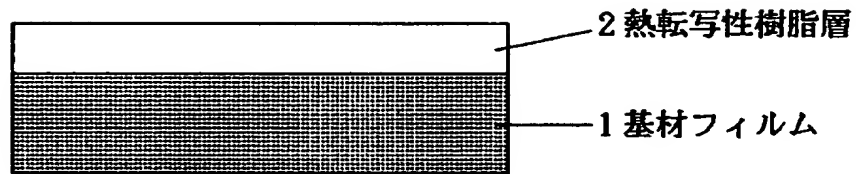
【符号の説明】

- 1 基材フィルム
- 2 熱転写性樹脂層
- 3 離型層
- 4 透明性樹脂層
- 5 紫外線遮断層
- 6 熱接着性樹脂層
- 7 背面層

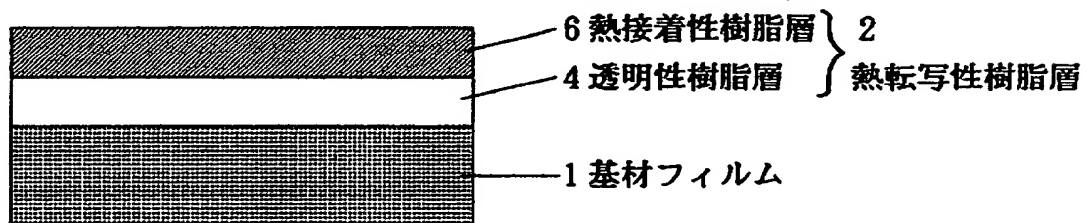
【書類名】

図面

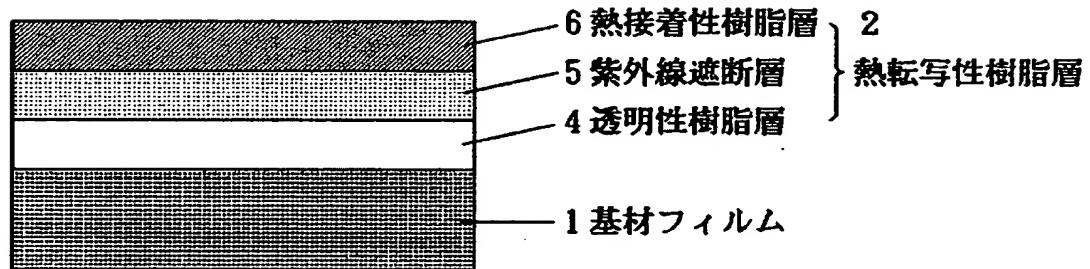
【図1】



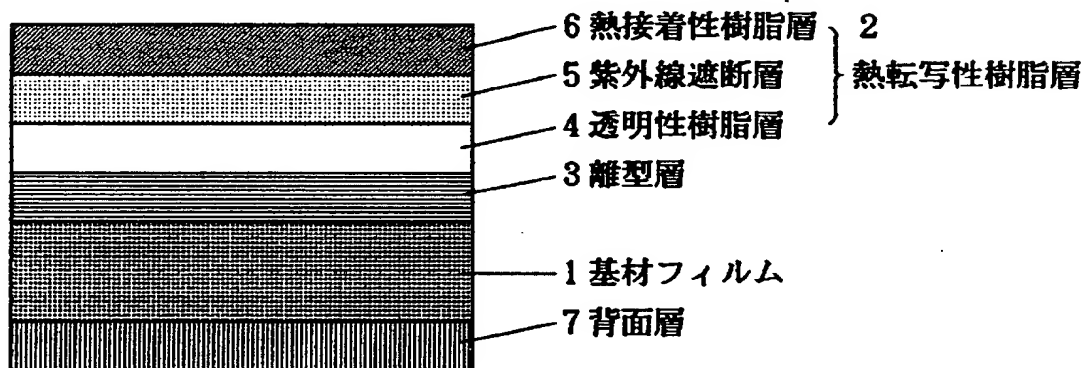
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 熱転写画像等に各種の耐久性を付与でき、特に、耐光性については長期間効果を維持できる保護層転写フィルム及びこれにより耐久性を高めた印画物を提供する。

【構成】 基材フィルム1上に熱転写性樹脂層2を設けた保護層転写フィルムにおいて、熱転写性樹脂層2に反応性紫外線吸収剤を反応結合した樹脂を含有させて構成したものである。尚、熱転写性樹脂層2は、単層でもよいが、透明性樹脂層4、紫外線遮断層5、熱接着性樹脂層6のように多層で構成してもよい。また、反応性紫外線吸収剤は、各種アクリル成分と共重合して樹脂に固定化して用いている。

【選択図】 図4

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100072589

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号 大日本印

刷株式会社知的財産権本部内

【氏名又は名称】 小西 淳美

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社